Ueber

einige neue Borverbindungen

der aromatischen Reihe.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt

von

Gaston Thévenot

aus Frankfurt a. Main.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Referent: Prof. Dr. **A. Michaelis.**

Seinen theuren Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553622_0203

Einleitung.

Nachdem es bereits vielfach gelungen war, Bor mit organischen Radicalen der aliphatischen Reihe in Verbindung zu bringen, lag es nahe, zu untersuchen, ob es sich nicht auch mit aromatischen Radicalen vereinigen liesse. Constantin Councler liess zu diesem Zweck Benzol und Chlorbor bei Gegenwart von Aluminiumchlorid auf einander einwirken, kam jedoch hierbei nicht zu dem gewünschten Resultat, sondern erhielt nur harzige Producte, aus welchen sich ein bestimmter Körper nicht gewinnen liess.

A. Michaelis gelang es nun im Verein mit P. Becker[1], die ersten aromatischen Borverbindungen darzustellen, dieselben, welche, wie oben bereits erwähnt, Councler vergebens darzustellen versuchte.

Es hatte sich gezeigt, dass zum Aufbau aromatischer Verbindungen mit anorganischen Radicalen ganz besonders die Quecksilber-Verbindungen geeignet sind, welche Reaction von Michaelis für die Darstellung der Phosphor- und Arsen-Verbindungen angewandt wurde.

Derselben Methode bedienten sich auch Michaelis und Becker zur Darstellung der aromatischen Borverbindungen. Sie liessen Borchlorid und Quecksilberdiphenyl im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur in Reaction

[1] B. d. chem. G. 15, 180.

treten und erhielten bei dieser Einwirkung neben Quecksilberchlorid und etwas Quecksilberphenylchlorid das gesuchte Phenyl-Borchlorid, eine bei 175 ° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche in einer Kältemischung erstarrt, an der Luft weisse Nebel bildet und sich in Berührung mit Wasser mit explosionsartigem Geräusch zersetzt, unter Bildung von Phenyl-Borsäure $B(OH)_2C_6H_5$.

Letztere ist ein aus heissem Wasser in farblosen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 204 °, welcher nur schwachen Säurecharakter zeigt, jedoch beständige, schön krystallisirende saure und neutrale Salze zu bilden im Stande ist.

Schon in sehr verdünnter Lösung giebt die Säure mit Quecksilberchlorid einen weissen Niederschlag, der sich als Quecksilberphenylchlorid erwies, das auch, wie oben schon erwähnt, als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorids in geringem Masse entstanden war.

Bei der Zersetzung des bei der Darstellung des Phenylborchlorids über 200 ° übergehenden Theils der Flüssigkeit mit Wasser, sowie auch beim längeren Stehen der Säure im Exsiccator, bildete sich das Anhydrid, Phenyl-Boroxyd C_6H_5BO, vom Schmelzpunkt 190 °.

Durch langsames Eintragen des Chlorids in absoluten Alkohol wurde der Phenylborsäurediaethylester $C_6H_5B(OC_2H_5)_2$ erhalten; derselbe stellt eine fruchtähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 176 ° dar, welche durch Wasser in Phenylborsäure umgewandelt wird.

Ganz analog den Phenylverbindungen bildet sich bei der Einwirkung von Chlorbor auf p-Quecksilberditolyl das p-Tolylborchlorid $C_6H_4(CH_3)BCl_2$, eine bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende, bei 200 ° siedende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser ebenfalls heftig zersetzt unter Bildung der Tolylborsäure $C_7H_7B(OH)_2$ vom Schmelzpunkt 240 °, welche ähnlich der Phenylborsäure aus heissem Wasser in kleinen Nadeln krystallisirt.

A. Michaelis und M. Behrends[1] haben ferner die Diphenylborverbindung sowie die o-Tolyl- und die α- und β-Naphtylborverbindungen untersucht.

Das Diphenylborchlorid $(C_6H_5)_2BCl$ wurde erhalten durch Erhitzen des oben erwähnten Phenylborchlorids mit Quecksilberdiphenyl im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200°. Dasselbe stellt in reinem Zustand eine bei 270—271° unter gewöhnlichem Druck siedende, farblose Flüssigkeit von dicklicher Consistenz dar, welche an der Luft nur schwach raucht und von Wasser erst durch längeres Erhitzen zersetzt wird, indem die Diphenylborsäure $(C_6H_5)_2BOH$ entsteht, welche auf dem Wasser in öligen Tropfen schwimmt und nach dem Reinigen im Exsiccator krystallinisch erstarrt und bei 264—267° schmilzt. Sie besitzt einen eigenthümlichen, an Dill und zugleich an Carbolsäure erinnernden, durchdringenden Geruch. In Alkalien ist die Säure löslich, ohne jedoch damit beständige Salze zu bilden. Das o-Tolylborchlorid wurde auf analoge Weise erhalten wie die von Michaelis und Becker dargestellte p-Tolylverbindung. Dasselbe bildet eine farblose, etwas dickliche, bei 193° siedende Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche an der Luft raucht und sich mit Wasser unter Zischen zersetzt, indem sich die entsprechende o-Tolylborsäure ausscheidet. Einige Grade unter 0° abgekühlt erstarrt das Chlorid und schmilzt wieder bei ungefähr +6°. Die o-Tolylborsäure bildet feine Nädelchen, die bei 160—161° schmelzen. Ihre Lösung bildet mit Quecksilberchlorid einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der sich als das von Michaelis und Genzken[2] dargestellte o-Tolylquecksilberchlorid erwies. Beim Trocknen der Säure im Exsiccator über Schwefelsäure geht erstere in das Anhydrid über. Das so erhaltene Tolylboroxyd zeigt den-

---

[1] B. d. chem. G. 27, 245.

[2] Ann. d. Chem. 242, 185.

selben Schmelzpunkt wie die Säure (160—161°), sodass offenbar letztere vor dem Schmelzen in das Oxyd übergeht.

Das α-Naphthylborchlorid entsteht bei der Einwirkung eines kleinen Ueberschusses von Chlorbor auf α-Quecksilberdinaphthyl im zugeschmolzenen Rohr bei 120—150°, und bildet eine selbst unter vermindertem Druck (unter 25 mm) nur zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche unter dem angegebenen Druck bei ungefähr 169° siedet. Mit Wasser zusammen gebracht, scheidet sich unter heftiger Reaction α-Naphthylborsäure $C_{10}H_7B(OH)_2$ aus, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, farblose Nadeln bildet, welche bei 242° erweichen und bei 259° schmelzen. Die Säure vermag nur schwer Salze zu bilden; mit Quecksilberchlorid bildet sie das von Otto beschriebene Naphthylquecksilberchlorid.

Das β-Naphthylchlorid wurde wie die α-Verbindung erhalten, ist jedoch im Unterschied gegen diese fest und lässt sich auch im luftverdünnten Raum nicht unzersetzt destilliren, sodass es nicht völlig rein erhalten werden konnte. An feuchter Luft rauchend, wird es von Wasser in die entsprechende Säure, β-Naphthylborsäure $\beta C_{10}H_7B(OH)_2$ übergeführt. Dieselbe existirt in zwei Modificationen. Aus Wasser krystallisirt sie in breiten Blättern vom Schmelzpunkt 248°; löst man die Säure in wenig Alkohol, so scheidet sich beim Eingiessen dieser Lösung in kaltes Wasser die zweite Modification der Säure in feinen Nädelchen aus, welche bei 266° schmelzen. Salze der Naphthylborsäure lassen sich nur schwer erhalten.

Bei der Einwirkung von β-Naphthylborchlorid auf trockenes Natriumaethylat bildet sich nicht der zu erwartende Ester, sondern es konnte nur Naphthylboroxyd isolirt werden. Bei Anwendung von Natriummethylat dagegen wurde der entsprechende Ester erhalten, welcher bei 50 mm Druck zwischen 160—180° siedet. An der Luft wandelt er sich ebenfalls in das Naphthylboroxyd um.

Letzteres entsteht auch aus beiden Modificationen der β-Naphthylborsäure im Exsiccator; die Verbindung schmilzt bei 266°.

A. Michaelis und J. Rabinerson[1] haben durch Einwirkung von Chlorbor auf Quecksilberdianisyl auf analoge Weise p-Anisylborchlorid erhalten. Während jedoch bei den oben angeführten Verbindungen die Reaction erst bei höherer Temperatur vor sich ging, trat sie bei der p-Anisylverbindung ohne Zufuhr von Wärme ein.

Das erhaltene p-Anisylborchlorid $C_6H_4OCH_3.BCl_2$ ist in reinem Zustand eine farblose Flüssigkeit, welche unter einem Druck von 170 mm bei 182° siedet, beim Abkühlen krystallinisch erstarrt, um bei 30° wieder zu schmelzen. Mit Wasser zersetzt, bildet das Chlorid die p-Anisylborsäure $C_6H_4OCH_3.B(OH)_2$, eine aus heissem Wasser in schönen Tafeln krystallisirende Verbindung vom Schmelzpunkt 201—203°. Die Säure ist nicht im Stande, Salze oder ein Oxyd zu bilden.

Zuletzt haben noch Michaelis und Geisler[2] die Einwirkung von Borchlorid auf p-Quecksilberdiphenethyl und auf die entsprechende o-Verbindung, sowie auf o-Quecksilberdianisyl untersucht; ferner auch die, dem bei der Reaction als Nebenproduct auftretenden Quecksilberphenethyl- und -anisylchlorid entsprechenden Brom- und Jodverbindungen, das Acetat u. s. w. dargestellt.

Auch hier trat die Einwirkung des Chlorbor auf die Quecksilberverbindung wie auf p-Quecksilberdianisyl schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Es wurde so das p-Phenethylborchlorid $C_6H_4OC_2H_5BCl_2$ erhalten, eine im Kältegemisch erstarrende Flüssigkeit, welcher bei + 2° wieder schmilzt und deren Siedepunkt unter einem Druck von 400 mm bei 220° gefunden wurde; ferner das

---

[1] B. d. chem. G. 27, 254.

[2] B. d. chem. G. 27, 256.

o-Phenethylborchlorid, sowie das o-Anisylborchlorid, welche beiden letzteren nicht näher untersucht wurden.

Die drei angeführten Verbindungen lieferten mit Wasser die entsprechenden Säuren. Die p-Phenethylborsäure krystallisirt aus Aether in glänzenden Krystallen von prismatischer Form, aus heissem Wasser in federförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 159°. Die o-Phenethylborsäure wurde, aus Wasser umkrystallisirt, in kleinen Nädelchen erhalten, welche bei 171° schmelzen, während die o-Anisylborsäure kleine glänzende Blättchen bildet, deren Schmelzpunkt bei 165° gefunden wurde. Diese Säuren besitzen ebenso wie die p-Anisylborsäure nicht die Fähigkeit, ein Oxyd oder Salze zu bilden.

Wenn man die angeführten Verbindungen kurz überblickt, so zeigt sich, dass die Einwirkung des Chlorbors auf die Quecksilberverbindungen des Anisols und Phenethols schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, während bei den entsprechenden Verbindungen der Kohlenwasserstoffe Erhitzen auf höhere Temperatur nothwendig ist. Ferner gehen die Borsäuren der aromatischen Kohlenwasserstoffe leicht in Anhydride über, während dies bei den Anisol- und Phenetholverbindungen nicht der Fall ist. In wässriger Lösung liefern sie insgesammt mit Quecksilberchlorid aromatische Quecksilberchloride und Borsäure.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Michaelis habe ich nun die Einwirkung von Borchlorid auf m-Quecksilberdixylyl, sowie auf die isomeren p- und o-Verbindungen untersucht. Im ersten Theil meiner Arbeit habe ich mich mit der Darstellung der betreffenden Quecksilberverbindungen beschäftigt, während der zweite Theil die Borverbindungen umfasst.

Experimenteller Theil.

Quecksilberdixylyle und Derivate.

Zur Darstellung der Bor- sowie der Quecksilberverbindungen benöthigte ich vor Allem einer grösseren Menge der drei isomeren Quecksilberdixylyle, und ging ich hierbei von den entsprechenden Bromxylolen aus.

m-Bromxylol.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfuhr ich nach der Methode, welche Michaelis und Weller[1] angeben.

100 g trockenes m-Xylol wurden im gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff gelöst, mit Wasser übergossen und nach Zusatz von etwas Eisenchlorid die berechnete Menge Brom unter gutem Umschütteln und stetem Kühlen langsam zugegeben. Nachdem alles Brom zugesetzt war, wurde die dunkelbraune untere Schicht im Scheidetrichter vom darüberstehenden Wasser getrennt, mit Natronlauge bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt, hierauf nochmals mit Wasser gewaschen, über ausgeglühtem Chlorcalcium getrocknet und fractionirt. Der Siedepunkt 202,5° war der richtige.

[1] B. d. chem. G. 20, 1719.

m-Quecksilberdixylyl.

Diese Verbindung wurde nach dem Verfahren von Dreher und Otto, speciell nach der Methode, welche Michaelis und Weller[1] angeben, dargestellt. Es wurden zu diesem Zweck 100 g m-Bromxylol in ebensoviel Steinkohlentheerxylol gelöst, etwas Essigaether zur Beschleunigung der Reaction zugesetzt, und mit Natriumamalgam, welches das doppelte der berechneten Menge Natrium enthielt, am Rückflusskühler bei 140—150° während 24 Stunden gekocht. Ich wendete bei den verschiedenen Portionen 3½ %, 5 % und 8 % Natriumamalgam an, konnte jedoch einen merklichen Unterschied in der Ausbeute nicht constatiren.

Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse von dem überschüssigen Quecksilber soweit als thunlich durch Abgiessen getrennt und sodann die Krystallmasse mehrfach mit wasserfreiem Benzol ausgekocht. Die einzelnen Auszüge wurden vereinigt und das überschüssige Benzol aus dem Wasserbade abdestillirt. Beim Erkalten fiel aus der zurückbleibenden Flüssigkeit die Quecksilberverbindung in schönen Krystallen aus. Aus der Mutterlauge konnte durch mehrmaliges Abdestilliren des Benzols resp. Xylols und Auskrystallisiren noch eine beträchtliche Menge Substanz gewonnen werden, welche ich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigte, und welche den richtigen Schmelzpunkt 169—170° zeigte. Die Ausbeute war leidlich. Aus 200 g m-Xylol erhielt ich etwa 45 g der Quecksilberverbindung.

Derivate des m-Quecksilberdixylyls.

Die Halogen-Verbindungen des m-Quecksilberdixylyls wurden erhalten durch Vermischen der heissen alkoholischen Lösung desselben mit einer ebensolchen Lösung der berechneten Menge von Halogenquecksilber.

[1] B. d. chem. G. 20, 1719.

Beim Erkalten schieden sich die Verbindungen in Folge ihrer relativen Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol krystallinisch aus. Der nach dem Erkalten in Alkohol gelöst gebliebene Theil der Verbindung konnte durch Wasser als dicker weisser Niederschlag ausgefällt werden.

m-Quecksilberxylylchlorid.

$$Hg<^{C_6H_3(CH_3)_2}_{Cl}.$$

Die Verbindung bildet farblose mikroskopische Nädelchen, die in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser, auch in Petroläther fast ganz unlöslich sind, dagegen ausserordentlich leicht in kaltem Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether. Der Schmelzpunkt wurde bei 158,5 ° gefunden.

Eine Chlorbestimmung ergab folgende auf die oben angegebene Formel stimmende Zahlen.

Chlorbestimmung.

0,2365 g Substanz ergaben
0,0983 g Chlorsilber, entsprechend
0,0243 g Chlor.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	58,74	Hg	—
C	28,19	C	—
H	2,64	H	—
Cl	10,43 %	Cl	10,38 %
	100,00.		

m-Quecksilberxylyljodid.

$$Hg<^{C_6H_3(CH_3)_2}_{J}.$$

Die Verbindung fällt aus der heissen Lösung beim Erkalten in seidenglänzenden Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 160,5 °. Die Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie diejenigen der Chlorverbindung.

Jodbestimmung.

0,2843 g Substanz ergaben
0,1540 g Jodsilber, entsprechend
0,0832 g Jod.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	46,30	Hg	—
C	22,22	C	—
H	2,08	H	—
J	29,40 %	J	29,26 %
	100,00.		

m-Quecksilberxylylbromid.

$$Hg<^{C_6H_3(CH_3)_2}_{Br}.$$

Das Bromid bildet mikroskopische Nädelchen von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die oben angeführten Verbindungen. Schmelzpunkt 160 °.

Brombestimmung.

0,3312 g Substanz ergaben
0,1604 g Bromsilber, entsprechend
0,0683 g Br.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	51,95	Hg	—
C	24,94	C	—
H	2,33	H	—
Br	20,78 %	Br	20,63 %
	100,00.		

m-Xylylquecksilberoxyd.

$$O<^{Hg.C_6H_3(CH_3)_2}_{Hg.C_6H_3(CH_3)_2}$$

Das Oxyd der Quecksilberverbindung wurde erhalten durch Kochen der obigen Verbindungen mit wässriger Natriumcarbonat-Lösung, es fällt beim Erkalten der Lösung als amorpher Niederschlag aus, kann jedoch nur durch wiederholtes Behandeln mit Natriumcarbonat-Lösung halogenfrei erhalten werden.

In heissem Alkohol löslich, fällt es beim Erkalten in winzigen farblosen Nädelchen aus, welche bei 162° schmelzen und sich leicht in heissem wässrigem Natriumcarbonat und heissem Alkohol, schwer in Wasser lösen.

Elementar-Analyse.

0,1948 g Substanz ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2180 g CO_2 und 0,0519 g H_2O, entsprechend 0,0595 g C und 0,00576 g H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	63,89	Hg	—
O	2,56	O	—
C	30,67 %	C	30,52 %
H	2,88 %	H	2,96 %
	100,00.		

m-Quecksilberxylylacetat.

$$Hg<\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\O\,.\,C_2H_3O\end{matrix}.$$

Löst man Quecksilberdixylyl in kochender concentrirter Essigsäure und lässt erkalten, so krystallisirt erst nach längerem Stehen die Verbindung in glänzenden Nadeln aus. Man verfährt zweckmässiger, indem man die concentrirte Lösung mit Wasser verdünnt, da dann sehr bald die Verbindung in sternförmig gruppirten durchsichtigen glänzenden Nädelchen auskrystallisirt, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden können.

Elementaranalyse.

0,1632 g Substanz ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1966 g CO_2 und 0,0501 g H_2O, entsprechend 0,0536 C und 0,0056 H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	54,94	Hg	—
O	8,79	O	—
C	32,97 %	C	32,85 %
H	3,30 %	H	3,41 %
	100,00.		

p-Bromxylol.

Bei der Darstellung der p-Verbindung verfuhr ich nach der Methode, welche Jannasch[1] angiebt.

100 g Xylol wurden in Steinkohlentheerxylol gelöst und als Bromüberträger etwas Jod zugesetzt. Unter steter Kühlung durch Eis und Umschütteln wurde sodann die berechnete Menge Brom tropfenweise zugeführt. Die dunkelbraune schwere Flüssigkeit wurde wie die m-Verbindung gereinigt, getrocknet und fractionirt. Der Siedepunkt wurde richtig bei 199,5—200,5 ° gefunden.

p-Quecksilberdixylyl.

Um diese Verbindung zu erhalten, welche Jacobsen[2] als Nebenproduct bei der Darstellung der Isoxylylsäure erhielt durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Bromxylol bei Gegenwart von Natriumamalgam, verfuhr ich auf dieselbe Weise, wie bei der m-Verbindung angegeben ist, nur mit dem Unterschied, dass die Flüssigkeit länger (während 48 Stunden) am Rückflusskühler erhitzt wurde. Aus den Benzolauszügen wurde auf analoge Weise die krystallisirte Verbindung erhalten. Der Schmelzpunkt 123 ° stimmte mit dem angegebenen überein. 200 g p-Xylol ergaben etwa 50 g Ausbeute.

Derivate des p-Quecksilberdixylyls.

p-Quecksilberxylylchlorid.

$$Hg<\begin{matrix}C_6H_3(CH_3)_2\\Cl\end{matrix}.$$

Analog der m-Verbindung dargestellt, bildet das p-Quecksilberxylylchlorid lange, büschelförmig vereinigte Nadeln von seidenartigem Glanz. Ihr Schmelzpunkt

[1] A. 171, 82.

[2] B. d. chem. G. 14. 212.

wurde bei 185,5° gefunden. Auch gegen Lösungsmittel wie Benzol, Aether, Chloroform etc. verhält sie sich wie die m-Verbindung. Eine Analyse ergab folgende Zahlen.

Chlorbestimmung.

0,3342 g Substanz ergaben 0,1393 g AgCl, entsprechend 0,0345 g Cl.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	58,74	Hg	—
C	28,19	C	—
H	2,64	H	—
Cl	10,43 %	Cl	10,32 %
	100,00.		

p-Quecksilberxylylbromid.

$$Hg<\begin{matrix}C_8H_9\\Br.\end{matrix}.$$

In langen, seidenglänzenden Nadeln krystallisirend, von denselben Löslichkeitsverhältnissen wie die Chlorverbindung, schmilzt das Bromid bei 182°.

Brombestimmung.

0,2963 g Substanz ergaben 0,1434 g AgBr, entsprechend 0,0610 g Br.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	51,95	Hg	—
C	24,94	C	—
H	2,33	H	—
Br	20,78 %	Br	20,59 %
	100,00.		

p-Quecksilberxylyljodid.

$$Hg<\begin{matrix}C_8H_9\\J\end{matrix}.$$

Die Verbindung fällt beim Erkalten der Lösung in feinen glänzenden Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 185,5° liegt. Betreff ihrer Löslichkeit verhalten sie sich analog den oben angeführten Verbindungen.

Jodbestimmung.

0,3325 g Substanz ergaben 0,1803 g Ag J, entsprechend 0,0974 g J.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	46,30	Hg	—
C	22,22	C	—
H	2,08	H	—
J	29,40 %	J	29,30 %
	100,00.		

p-Quecksilberxylyloxyd.

$$O<^{Hg\,C_8H_9}_{Hg\,C_8H_9}.$$

Auf dieselbe Weise erhalten wie die m-Verbindung, bildet das Oxyd nach dem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol mikroskopische Kryställchen vom Schmelzpunkt 253 °, deren Löslichkeitsverhältnisse die oben erwähnten sind.

Elementar-Analyse.

0,2031 g Substanz ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2270 g CO_2 und 0,0550 g H_2O, entsprechend 0,0619 g C und 0,0061 g H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	63,89	Hg	—
O	2,56	O	—
C	30,67 %	C	30,48 %
H	2,88 %	H	3,01 %
	100,00.		

p-Xylyl-Quecksilberacetat.

$$Hg<^{C_8H_9}_{OC_2H_3O}.$$

Die Verbindung krystallisirt in winzigen Nädelchen, welche bei 115 ° schmelzen; dieselben sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

Elementar-Analyse.

0,1830 g Substanz ergaben mit chromsaurem Blei verbrannt 0,2201 g CO_2 und 0,0563 g H_2O, entsprechend 0,0600 C und 0,0063 H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	54,94	Hg	—
O	8,79	O	—
C	32,97 %	C	32,80 %
H	3,30 %	H	3,42 %
	100,00.		

o-Quecksilberdixylyl.

Die Verbindung war von Jacobsen[1] als Nebenproduct bei der Darstellung der Paraxylylsäure entsprechend der p-Verbindung erhalten worden. Zu ihrer Darstellung wurde das nach den Angaben von Jacobsen[2] dargestellte o-Bromxylol vom Siedepunkt 214,5°, welches auf analoge Weise wie die p-Verbindung entsteht, im gleichen Volumen Steinkohlentheerxylol gelöst, mit Natriumamalgam unter Zusatz von Essigäther während 60 Stunden am Rückflusskühler auf 150° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde, da das Quecksilberdixylyl auch in kaltem Benzol sehr leicht löslich ist, die erstarrte Masse mehrfach mit kochendem absoluten Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten der durch theilweises Abdestilliren des Alkohols concentrirten Lösung fiel die Verbindung krystallinisch aus. Dieselbe wurde durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Der mit den Angaben von Jacobsen übereinstimmende Schmelzpunkt 150° bewies die Reinheit der Substanz.

[1] B. d. chem. G. 17, 2374.
[2] B. d. chem. G. 17, 2372.

Derivate des o-Quecksilberdixylyls.

o-Xylyl-Quecksilberchlorid.

$$Hg<^{C_8H_9}_{Cl}.$$

In gruppenförmig vereinigten mikroskopischen weissen Nädelchen krystallisirend, schmilzt das Chlorid bei 192,5°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind analog denjenigen der p- und m-Verbindungen. Eine Analyse bestätigte die Richtigkeit obiger Formel.

Chlorbestimmung.

0,2879 g Substanz ergaben 0,1191 g Ag Cl, entsprechend 0,0295 g Cl.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	58,74	Hg	—
C	28,19	C	—
H	2,64	H	—
Cl	10,43 %	Cl	10,25 %
	100,00		

o-Xylyl-Quecksilberbromid.

$$Hg<^{C_8H_9}_{Br.}$$

Krystallisirt in winzigen seidenglänzenden Schüppchen, deren Schmelzpunkt bei 207° liegt. Es verhält sich wie das Chlorid gegen die oben angeführten Lösungsmittel.

Brombestimmung.

0,3150 g Substanz ergaben 0,1526 g Ag Br, entsprechend 0,0649 g Br.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	51,95	Hg	—
C	24,94	C	—
H	2,33	H	—
Br	20,78 %	Br	20,60 %
	100,00		

o-Xylyl-Quecksilberjodid.

$$Hg < \begin{matrix} C_8 H_9 \\ J. \end{matrix}$$

Diese Verbindung wird ebenfalls in seidenglänzenden Schüppchen erhalten vom Schmelzpunkt 200°. Löslichkeit wie oben.

Jodbestimmung.

0,2860 g Substanz ergaben 0,1549 g Ag J, entsprechend 0,0837 g J.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	46,30	Hg	—
C	22,22	C	—
H	2,08	H	—
J	29,40 %	J	29,27 %
	100,00		

o-Quecksilberxylyloxyd.

$$O < \begin{matrix} Hg\,C_8 H_9 \\ Hg\,C_8 H_9 \end{matrix}.$$

Wiederholtes Kochen obiger Verbindungen mit wässerigem Natriumcarbonat führt zu dieser Verbindnng. Die alkoholische Lösung liefert beim Erkalten ein mikroskopisches Krystallpulver vom Schmelzpunkt 202°. Ausser in heisser Natriumcarbonatlösung ist die Verbindung auch in heissem Wasser leicht löslich.

Elementar-Analyse.

0,1862 g Substanz mit chromsaurem Blei verbrannt ergaben 0,2083 g CO_2, und 0,0511 g H_2O, entsprechend 0,0568 g C und 0,0057 g H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	63,89	Hg	—
O	2,56	O	—
C	30,67 %	C	30,51 %
H	2,88 %	H	3,05 %
	100,00		

o-Quecksilberxylylacetat.

$$Hg<\begin{matrix}C_8H_9\\OC_2H_3O\end{matrix}$$

Die Lösung von o-Quecksilberdixylyl in heisser concentrirter Essigsäure lieferte erst nach langem Stehen die Verbindung. Besser wurde daher die Lösung zur Trockne verdampft und in heissem verdünnten Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten krystallisirte das Acetat in kleinen Nädelchen aus. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 109,5°. Dieselbe ist in Wasser leichter löslich wie die entsprechenden p- und m-Verbindungen, und auch in kaltem Alkohol leicht löslich.

Elementaranalyse.

0,1343 g Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,1620 g CO_2 und 0,0411 g H_2O, entsprechend 0,0418 g C und 0,0046 g H.

Berechnet:		Gefunden:	
Hg	54,94	Hg	—
O	8,79	O	—
C	32,97%	C	32,90%
H	3,30%	H	3,40%
	100,00		

Bor-Verbindungen.

Da ich zur Ausführung der vorliegenden Arbeit einer grösseren Quantität Borchlorid bedurfte, musste ich mir vor allen Dingen eine beträchtliche Menge amorphes Bor darstellen. Ich verfuhr hierbei nach dem Verfahren von Gattermann[1], welches auf der Reduction von wasserfreiem Borax durch metallisches Magnesium bei hoher Temperatur beruht. Es resultirt hierbei nicht reines

[1] B. d. chem. Ges. XXII. J. 195a.

amorphes Bor, sondern ein Gemenge von amorphem Bor, Magnesiumborat und Borstickstoff, welches sich aber ganz gut zur Darstellung des Chlorbor verwenden lässt.

Nach dieser Methode wurde ein geräumiger hessischer Tiegel zu etwa $^1/_3$ mit sorgfältigst ausgeglühtem Borax gefüllt und derselbe mit einem Pistill festgestampft; hierauf kam ein inniges Gemenge von 100 g desselben Borax mit 50 g trocknem Magnesiumpulver, welches ebenfalls festgestampft wurde. Der freie Raum wurde noch mit wasserfreiem festgestampftem Borax bis zum Rande des Tiegels ausgefüllt und hierauf der Deckel mittelst Gips darauf befestigt. Nachdem der Tiegel einige Stunden bei Zimmertemperatur gestanden hatte und der Gips-Belag vollständig getrocknet war, wurde der Tiegel in einem Kohlenofen, welcher mit Holzkohlen beschickt war, geglüht; es genügte ein einmaliges Herunterbrennen des Ofens, sodass der Tiegel circa 2 Stunden der Glühhitze ausgesetzt war. Es musste hierbei besonders darauf geachtet werden, dass die Hitze nicht zu stark wurde, da sonst der Deckel weggeschleudert oder wenigstens aufgehoben wurde und der Inhalt des Tiegels grösstentheils unbrauchbar war. Schwache Rothglut bewährte sich am besten.

Nach dem Erkalten wurde der Deckel entfernt. Die oberste Schicht stellte eine glasige, schwarze Masse dar, während der mittlere Theil von einer porösen, grauen Masse erfüllt war, welche sich leicht aus dem Tiegel entfernen liess. Dieselbe wurde im Mörser pulverisirt und zur Reinigung in einem geräumigen Kolben zuerst mit Wasser, hierauf mit stark verdünnter Salzsäure, sodann mit stärkerer, und zuletzt mit ganz concentrirter Salzsäure ausgekocht.

Die Masse wurde alsdann auf dem Filter zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser mehrfach ausgewaschen, mit Alkohol und zuletzt mit Aether nachgespült, und zum Schluss längere Zeit auf dem Wasserbade getrocknet. Sie

stellte jetzt ein lockeres Pulver von graugrüner Farbe dar. Von einem Tiegel erhielt ich etwa 15 g reines amorphes Bor.

Die Darstellung des Borchlorids geschah nach dem Verfahren, welches A. Michaelis in seinem ausführlichen Lehrbuch der anorganischen Chemie angiebt. Das amorphe Bor wurde jedoch vor der Chlorirung im Wasserstoffstrom einige Zeit erhitzt, um die letzten Spuren von Feuchtigkeit zu entfernen. Ich erhielt nach diesem Verfahren von je 15 g Bor circa 55 g Borchlorid, das in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt wurde, in welchen sich zur Entfernung des überschüssigen Chlors etwas Quecksilber befand.

m-Xylyl-Borchlorid.

$C_8 H_9 B Cl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung destillirte ich zu je 10 g Quecksilberdixylyl, welche sich in einer Einschmelzröhre befanden, die Hälfte mehr als die berechnete Menge Chlorbor. Ein Ueberschuss des letzteren wurde deswegen angewandt, weil es sich schon bei den Arsen- und Phosphor-Phenyl-Verbindungen gezeigt hat, dass nur bei Anwendung von überschüssigem Chlorid die Bildung eines Quecksilberphenylchlorids vermieden werden kann. Es war also anzunehmen, dass auch bei den Xylyl-Verbindungen ein Ueberschuss die Reaction günstig beeinflussen würde.

Die Röhre wurde hierauf nach dem Zuschmelzen in dem Wasserbad, und als hier keine Reaction eintrat, im Luftbade einer Temperatur von 180° ausgesetzt, ohne dass jedoch auch hier eine merkliche Einwirkung zu constatiren gewesen wäre. Erst bei einer Temperatur von 180—200°, welcher die Röhre während 24 Stunden ausgesetzt war, trat die Reaction ein. Es hatte sich nach Verlauf dieser Zeit eine dunkelbraune Flüssigkeit gebildet, während sich

am Boden der Röhre ein schwärzlicher Körper ausgeschieden hatte, der grösstentheils aus Quecksilberchlorid bestand.

Die Flüssigkeit wurde vom Rückstand in ein Destillationskölbchen abgegossen und fractionirt. Zuerst ging etwas Borchlorid über, dann destillirte die Hauptmenge bei 218° und ergab eine an der Luft ausserordentlich stark rauchende, klare Flüssigkeit. Der Rückstand in der Röhre wurde mehrfach mit wasserfreiem Benzol ausgezogen, das Benzol aus dem Wasserbad abdestillirt und die restirende Flüssigkeit fractionirt. Auch hieraus erhielt ich eine grössere Menge Flüssigkeit, welche bei 218° siedete. Dieselbe war anfangs nur schwach gelb gefärbt, wurde aber in kurzer Zeit dunkler und zuletzt dunkel violett, was jedoch ihre Reinheit nicht beeinträchtigte, denn die Analyse ergab mit dem klaren Destillat vollständig übereinstimmende Zahlen.

Die bei 218° siedende Flüssigkeit, das Xylyl-Borchlorid $C_8 H_9 B Cl_2$, riecht stechend, raucht stark an der Luft und zersetzt sich mit explosionsartigem Geräuch bei der Berührung mit Wasser unter Ausstossung weisser Nebel von Salzsäure. Im Kälte-Gemisch konnte die Verbindung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Chlorbestimmung und Elementar-Analyse.

Zur Analyse füllte ich etwas der reinen Verbindung in ein kleines gewogenes Stöpselgläschen und zersetzte sie hierauf in einer mittelgrossen Flasche mit eingeschliffenem Stopfen, welche zu ⅓ mit Wasser gefüllt war. Das Chlor wurde in der Lösung der gebildeten Salzsäure auf die gewöhnliche Weise bestimmt.

0,3258 g Substanz ergaben 0,4971 g Ag Cl, entsprechend 0,1230 g Cl.

0,2246 g Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt lieferten 0,4209 g CO_2 und 0,0995 g H_2O, entsprechend 0,1148 g C und 0,0111 g H.

Berechnet:		Gefunden:	
B	5,88 %	B	—
C	51,34 %	C	51,11 %
H	4,81 %	H	4,93 %
Cl	37,97 %	Cl	37,75 %
	100,00		

Die Analyse stimmt auf die oben angegebene Formel; die Reaction ist daher nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,B\,Cl_3 + Hg\,(C_8\,H_9)_2 = 2\,C_8\,H_9\,B\,Cl_2 + Hg\,Cl_2.$$

m-Xylyl-Boroxyd.

$C_8\,H_9\,B\,O.$

Lässt man das Xylyl-Borchlorid vorsichtig zu Wasser tropfen, so zersetzt es sich, wie oben schon erwähnt, unter heftigem Zischen und Aufspritzen, während sich weisse Nebel von Salzsäure bilden. Hierbei scheidet sich ein weisser Körper aus, welcher, in kaltem Wasser fast unlöslich, sich auch in heissem Wasser nur ziemlich schwer löst. Aus seiner heissen, klaren Lösung krystallisirt er in feinen farblosen, zu büschelförmigen Gruppen vereinigten Nadeln. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 202°.

Elementar-Analyse und Borbestimmung.

I. 0,1630 g Substanz lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4330 g CO_2 und 0,1022 g H_2O, entsprechend 0,1181 g C und 0,0113 g H.

II. 0,1643 g Substanz gaben 0,4375 g CO_2 und 0,1027 g H_2O, entsprechend 0,1193 g C und 0,0114 g H.

Die Borbestimmung nahm ich in der Weise vor, dass ich die Substanz in einem grossen Platintiegel mit Salpeter und Soda verbrannte, die Schmelze in Wasser löste und dann weiter nach der von Marignac[1] angegebenen Methode verfuhr.

III. 0,5342 g Substanz lieferten 0,2165 g $MgO + B_2O_3$; die Lösung dieser Verbindung gab nach der Fällung

[1] Zeitschr. f. a. Ch. I. 405.

0,2178 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,0792 MgO; daher als Differenz gefunden 0,1373 g B_2O_3, entsprechend 0,04315 B.

Berechnet:		Gefunden:		
B	8,33	—	8,08	—
C	72,73	72,45	—	72,62
H	6,82	6,97	—	6,95
O	12,12	—	—	—
	100,00			

Es ergab sich also durch die Analyse, dass sich wider Erwarten nicht die Xylyl-Borsäure gebildet hatte, wie dies bei der Phenyl-, der Phenethyl- und Anisyl-Verbindung der Fall war, sowie auch, was später zu zeigen ist, bei der p- und o-Xylyl-Verbindung der Fall ist, sondern das Xylyl-Boroxyd.

Das Oxyd löst sich fast nicht in kaltem Wasser, leichter in heissem, ausserordentlich leicht in Aether, kaltem Benzol, ferner in Alkohol. Die Lösung des Oxyds reagirt nur sehr schwach sauer.

Die Annahme lag nun nahe, dass sich die eventuell zuerst gebildete Säure beim Trocknen im Exsiccator unter Wasserabspaltung zersetzt und in das Oxyd umgewandelt habe. Um dies zu untersuchen, wurde die Substanz sofort nach dem Umkrystallisiren schnell zwischen Filtrirpapier getrocknet und sogleich analysirt. Aber auch hier ergaben mehrfache Analysen stets dieselben Resultate, welche alle auf die Formel des Oxyds stimmten.

m-Xylyl-Borsäure.

$C_8H_9B(OH)_2$.

Ich versuchte nun die Säure aus dem Oxyd darzustellen, in dem ich letzteres längere Zeit mit Wasser kochte. Nach dem Erkalten krystallisirte eine Verbindung in flachen Nadeln, von anderem Aussehen wie die Krystallnadeln des Oxyds aus. Auch der Schmelzpunkt war ein anderer; er wurde nämlich bei 194° gefunden. Die Ver-

bindung wurde nun, zum Zweck der Analyse, nach dem Umkrystallisiren schnell getrocknet und sofort analysirt. Die Verbrennung mit chromsaurem Blei ergab folgende Zahlen, welche die Richtigkeit obiger Formel erwiesen.

Elementar-Analyse.

I. 0,1876 g Substanz gaben 0,4383 g CO_2 und 0,1286 g H_2O, entsprechend 0,1195 g C und 0,0143 g H.

II. 0,1982 g Substanz lieferten 0,4642 g CO_2 und 0,1346 g H_2O, entsprechend 0,1266 C und 0,0149 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 7,33	—	—
C 64,00	63,72	63,87
H 7,33	7,62	7,55
O 21,34	—	—
100,00.		

Es hatte sich also die erwartete Borsäure gebildet. Dieselbe röthet in wässriger Lösung, wie das Oxyd, Lackmuspapier nur sehr schwach, ihre Löslichkeits-Verhältnisse sind dieselben. Nach kurzem Stehen im Exsiccator wandelt sie sich wieder in das Xylyl-Boroxyd vom Schmelzpunkt 202° um.

Mit Quecksilberchlorid giebt die Säure sowie auch das Oxyd selbst in sehr verdünnter Lösung einen weissen voluminösen Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisiren in mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 158,5° ausschied und sich als Quecksilberxylylchlorid erwies. Aus dem Filtrat des Niederschlags krystallisirte Borsäure aus. Der Verlauf der Reaction ist daher folgender:

$$B(OH)_2.C_8H_9 + HgCl_2 + H_2O = HgC_8H_9Cl + B(OH)_3 + HCl.$$

Saures Xylyl-Borsaures Silber.

$$C_8H_9B\begin{matrix}OH\\<\\O\,Ag.\end{matrix}$$

Mit Silbernitrat giebt die Lösung der Xylyl-Borsäure keinen Niederschlag; erst nach Zusatz von 1—2 Tropfen

Ammoniak fällt ein solcher von hellgelber Farbe aus, der im Ueberschuss von Ammoniak löslich ist und sich sehr schnell zersetzt.

Silberbestimmung.

0,2356 g Substanz gaben 0,1309 g AgCl, entsprechend 0,0985 Ag.

Berechnet:		Gefunden:
C	37,36	—
H	3,89	—
B	4,28	—
Ag	42,02	41,81
O	12,45	—
	100,00.	

Die Analyse stimmt auf das saure Silbersalz. Andre Salze der m-Xylyl-Borsäure konnten nicht erhalten werden.

m-Xylyl-Borsäurediaethylester.

$$C_8H_9B\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}.$$

Um den Aethylester der m-Xylyl-Borsäure darzustellen, liess ich aus einem kleinen Scheidetrichter langsam Xylyl-Borchlorid zu absolutem Alkohol in grossem Ueberschuss zutropfen. Ich wendete hierbei das violett gefärbte Chlorid an, wie es mir aus dem Benzolauszug des Röhren-Rückstandes zur Verfügung stand. Der Alkohol befand sich in einem Fractionskolben, aus welchem die Luft durch trockne Kohlensäure verdrängt war. Das zutropfende Chlorid löste sich unter ziemlich heftiger Reaction in Alkohol auf, jedoch war nur eine unmerkliche Temperatur-Erhöhung wahrzunehmen, wegen der verhältnissmässig bedeutenden Menge des angewendeten Alkohols. Nachdem die Gesammtmenge des Chlorids zugegeben war, wurde der überschüssige Alkohol im Kohlensäurestrom abdestillirt, das Thermometer stieg dann plötzlich auf 160°, bei welcher Temperatur eine gelblich gefärbte, klare Flüssigkeit überdestillirte, welche an der Luft nicht

rauchte und nur sehr schwachen, etwas stechenden Geruch zeigte.

Zum Zweck der Analyse wurde die Flüssigkeit im Glaskügelchen eingeschlossen und mit chromsaurem Blei verbrannt; es ergaben sich folgende Zahlen:

Elementar-Analyse.

I. 0,3024 g Substanz ergaben 0,7713 g CO_2 und 0,2564 g H_2O, entsprechend 0,2104 C und 0,0285 H.

II. 0,3215 g Substanz gaben 0,8194 g CO_2 und 0,2728 g H_2O, entsprechend 0,2235 C und 0,0303 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 5,34	—	—
C 69,90	69,56	69,51
H 9,22	9,42	9,43
O 5,34	—	—
100,00.		

Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel des Diaethylesters.

Mit Wasser setzt sich die Verbindung ohne heftige Reaction um, unter Bildung eines weissen Niederschlags, der in heissem Wasser ziemlich leicht löslich, beim Erkalten dieses Lösungsmittels in kleinen Nadeln auskrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 194°.

Elementar-Analyse.

0,1240 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2902 g CO_2 und 0,0850 g H_2O, entsprechend 0,0791 C und 0,0094 H.

Berechnet:	Gefunden:
B 7,33	—
C 64,00	63,82
H 7,33	7,62
O 21,34	—
100,00.	

Es hatte sich also nicht, wie beim Zersetzen des Xylyl-Borchlorids mit Wasser, das Oxyd, sondern sofort die m-Xylyl-Borsäure gebildet.

p-Xylyl-Borchlorid.

$C_8 H_9 BCl_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden je 10 g p-Quecksilberdixylyl mit der Hälfte mehr als der berechneten Menge Chlorbor, auf die bei der meta-Verbindung beschriebenen Weise, in Röhren eingeschlossen und im Schiessofen während 36 Stunden einer Temperatur von etwa 180° ausgesetzt. Nach Verlauf dieser Zeit war die Einwirkung beendigt, und es wurde nun die dunkle Reactionsflüssigkeit, nach dem Abdestilliren des überschüssigen Borchlorids, abgegossen und einer fractionirten Destillation unterworfen. Es resultirte hierbei eine zum grössten Theil bei 205° siedende, klare und farblose Flüssigkeit, das p-Xylyl-Borchlorid. Dasselbe besitzt, wie die analoge m-Verbindung, einen stechenden Geruch, raucht ausserordentlich stark an der Luft und zersetzt sich mit Wasser unter heftigem Zischen und starker Salzsäure-Entwicklung. Auch dies Chlorid konnte in einer Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden.

Der in den Schiessröhren zurückgebliebene Rückstand wurde mit Benzol ausgezogen und, wie bei der meta-Verbindung angegeben, weiter behandelt. Das erhaltene Destillat zeigte denselben Siedepunkt wie der aus der Reactionsflüssigkeit fractionirte Theil, war jedoch ziemlich stark gefärbt und wurde rasch am Licht noch dunkler. Es wurde später zur Darstellung der Xylyl-Borsäure verwandt.

Chlorbestimmung und Elementar-Analyse.

I. 0,3025 g Substanz ergaben 0,4621 g AgCl, entsprechend 0,1143 g Cl.

II. 0,2133 g Substanz lieferten mit chromsaurem Blei verbrannt 0,4003 g CO_2 und 0,0952 g H_2O, entsprechend 0,1092 C und 0,0106 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 5,88	—	—
C 51,34	51,20	—
H 4,81	4,96	—
Cl 37,97,	—	37,79
100,00.		

p-Xylyl-Borsäure.

$C_8 H_9 B(OH)_2$.

Der beim langsamen Zutropfen des Chlorids in Wasser unter heftigem Aufspritzen und Erwärmen entstehende weisse Niederschlag, der in kaltem Wasser nur sehr wenig, in heissem jedoch ziemlich leicht löslich ist, leichter wie das m-Xylyl-Boroxyd, wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten des Lösungsmittels schoss die Verbindung in federförmig gruppirten haarfeinen Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 186° gefunden. In Aether und Benzol ist die Verbindung ausserordentlich leicht löslich. Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung einen weissen Niederschlag, der, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, lange Nadeln liefert vom Schmelzpunkt 185,5°. Es ist dies das im ersten Theil der Arbeit beschriebene p-Xylylquecksilberchlorid.

Eine Verbrennung mit chromsaurem Blei führte zu folgendem Resultat.

Elementar-Analyse.

I. 0,2450 g Substanz gaben 0,5727 g CO_2 und 0,1666 g H_2O, entsprechend 0,1562 C und 0,0185 H.

II. 0,2062 g Substanz gaben 0,4823 g CO_2 und 0,1378 g H_2O, entsprechend 0,1315 C und 0,0153 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 7,33	—	—
C 64,00	63,76	63,79
H 7,33	7,56	7,43
O 21,34	—	—
100,00.		

Es wurde also im Gegensatz zum meta-Borchlorid, welches mit Wasser zersetzt sofort m-Xylylboroxyd ergab, bei der analogen para-Verbindung, wie die Analyse zeigte, die p-Xylylborsäure erhalten.

Silbersalz der p-Xylyl-Borsäure.

$$C_8H_9B\begin{matrix}OH\\ O\,Ag\end{matrix}.$$

Salpetersaures Silber ruft in der Lösung der p-Xylyl-Borsäure keinen Niederschlag hervor, wohl aber fällt ein solcher aus, analog der Bildung des m-Xylyl-Borsauren Salzes nach Zusatz etlicher Tropfen Ammoniak. Derselbe ist schwefelgelb gefärbt und zersetzt sich ausserordentlich rasch. Die Analyse wies auf das saure Silbersalz hin.

Silberbestimmung.

0,1240 g Substanz gaben 0,0688 g AgCl, entsprechend 0,0518 Ag.

Berechnet:		Gefunden:
C	37,36	—
H	3,89	—
B	4,28	—
Ag	42,02	41,78
O	12,45	—
	100,00.	

p-Xylyl-Boroxyd.

C_8H_9BO.

Lässt man eine gewogene Menge der frisch umkrystallisirten und rasch getrockneten Säure im evacuirten Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so kann man nach einiger Zeit eine Gewichtsabnahme constatiren, während die Krystalle allmählich verwittern; nach etwa drei Wochen ist das Gewicht constant geworden. Die Gewichtsdifferenz liess auf die Bildung des p-Xylyl-Boroxydes schliessen.

Bestimmung des Gewichtsverlustes.

0,5630 g ergaben nach dem Stehen im Exsiccator
0,4943 g

0,0687 g betrug mithin die Gewichtsabnahme.

Berechnet:	Gefunden:
0,0676 g Abnahme.	0,0687 g.

Eine Verbrennung der Substanz mit chromsaurem Blei ergab nachstehendes Resultat.

Elementar-Analyse.

I. 0,1863 g Substanz gaben 0,4953 g CO_2 und 0,1175 g H_2O, entsprechend 0,1351 C und 0,0131 H.

II. 0,2231 g Substanz gaben 0,5936 g CO_2 und 0,1402 g H_2O, entsprechend 0,1619 C und 0,0156 H.

Berechnet:		Gefunden:	
B	8,33	—	—
C	72,73	72,55	72,56
H	6,82	7,01	6,98
O	12,12	—	—
	100,00.		

Es hatte sich also das Oxyd gebildet. Dasselbe schmilzt bei 176°. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind die der entsprechenden Säure. Wird seine wässrige Lösung längere Zeit der Siedetemperatur ausgesetzt, so bildet sich unter Wasseraufnahme wieder p-Xylyl-Borsäure, welche nach dem Erkalten der Lösung auskrystallisirt.

Oxydation der p-Xylyl-Borsäure.

In Folgendem habe ich versucht, die Carboxylgruppe in die p-Xylyl-Borsäure einzuführen, jedoch, wie ich gleich vorausschicken will, ohne zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Circa 2 g der reinen Säure wurde mit 1 l Wasser übergossen und allmählich so lange Natronlauge zugefügt, bis die Säure gelöst war, und die Lösung ganz schwach alkalisch reagirte. Alsdann fügte ich unter stetem Um-

schütteln in kleinen Portionen die Lösung der berechneten Menge $KMnO_4$ hinzu. Schon bei gewöhnlicher Temperatur trat sofort Entfärbung ein, sodass die Oxydation in verhältnissmässig kurzer Zeit beendigt war. Nach dem Absitzen des ausgeschiedenen Braunsteins wurde die Lösung abfiltrirt, schwach angesäuert und durch Eindampfen eingeengt. Zu einem Theil wurde sodann eine grössere Menge Säure hinzugefügt; es schied sich hierbei eine krystallinische Verbindung aus, welche in Aether leicht löslich war; die übrige Lösung wurde daher nach dem Ansäuern sofort mit Aether extrahirt. Nach dem Abdunsten der ätherischen Lösung restirte eine weisse Masse, welche, aus heissem Wasser umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 186° zeigte, denselben, den die Xylyl-Borsäure besitzt. Auch in der Gestalt der Krystalle sowie in ihren sonstigen Eigenschaften glich die Verbindung vollständig der Säure, welche als Ausgangsmaterial gedient hatte. Eine Analyse bestätigte die Thatsache, dass man es wieder mit der ursprünglichen Säure zu thun hatte. Es erklärt sich dies auf die Weise, dass das Kaliumpermanganat nur dazu gedient hatte, einen Theil der gelösten Säure vollständig zu verbrennen, während der übrige Theil unangegriffen blieb.

Ich versuchte die Oxydation nun auf andere Weise vorzunehmen, indem ich zu der auf oben angegebene Art bereiteten Lösung der Säure eine Lösung der berechneten Menge Kaliumferricyanid zusetzte, und da bei gewöhnlicher Temperatur keine Oxydation eintrat, im Wasserbad auf 40° erhitzte, während der Dauer von drei Wochen. Nach Verlauf dieser Zeit konnte allerdings constatirt werden, dass eine Oxydation eingetreten war, jedoch auch diesmal unter vollständiger Zerstörung eines Theils der Verbindung, während der andere Theil unangegriffen geblieben war.

Die Analyse bestätigte, dass man es auch wieder mit der ursprünglichen Säure zu thun hatte.

o-Xylyl-Borchlorid.

$C_8 H_9 BCl_2$.

Bei der Darstellung dieser Verbindung wurde analog verfahren, wie bei derjenigen der m- und p-Chloride.

Das o-Xylyl-Borchlorid stellt eine wasserklare, an der Luft rauchende Flüssigkeit dar von stechendem Geruch. Sein Siedepunkt liegt bei 112°. Im Gegensatz zum meta- und para-Chlorid kommt dieser Verbindung die Fähigkeit zu, in einer Kältemischung krystallinisch zu erstarren. Bei 0° schmilzt die Krystallmasse wieder. Eine Chlorbestimmung sowie eine Verbrennung ergaben auf obige Formel stimmende Zahlen.

Chlorbestimmung und Elementar-Analyse.

I. 0,3365 g Substanz ergaben 0,5144 g AgCl, entsprechend 0,1273 Cl.

II. 0,1982 g Substanz lieferten 0,3717 g CO_2 und 0,0888 g H_2O, entsprechend 0,1014 C und 0,0099 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 5,88	—	—
C 51,34	51,16	—
H 4,81	4,99	—
Cl 37,97	—	37,83%
100,00		

o-Xylyl-Borsäure.

$C_8 H_9 B(OH)_2$.

Mit Wasser zersetzt sich das Chlorid ebenfalls ausserordentlich heftig unter Bildung eines weissen, in heissem Wasser leicht löslichen Niederschlags, der nach dem Erkalten des Lösungsmittels in farblosen feinen Nadeln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 190,5°. Eine Analyse zeigte, dass, wie aus dem m-Xylyl-Borchlorid die Säure, sich auch hier beim Eintropfen in Wasser die Xylyl-Borsäure gebildet hatte.

Elementar-Analyse.

I. 0,1930 g Substanz lieferten, mit chromsaurem Blei verbrannt, 0,4515 g CO_2 und 0,1301 g H_2O, entsprechend 0,1231 C und 0,0145 H.

II. 0,1832 g Substanz gaben 0,4288 g CO_2 und 0,1238 g H_2O, entsprechend 0,1169 C und 0,0138 H.

Berechnet:		Gefunden:	
B	7,33	—	—
C	64,00	63,80	63,83
H	7,33	7,49	7,51
O	21,34		
	100,00		

Silbersalz der o-Xylyl-Borsäure.

$$C_8H_9B\begin{matrix}OH\\ O\,Ag\end{matrix}$$

Auch die ortho-Säure liefert in Lösung mit Silbernitrat nach Zusatz einer geringfügigen Menge von Ammoniak einen gelben, leicht zersetzlichen Niederschlag von saurem o-Xylylborsaurem Silber.

Silberbestimmung.

0,1032 g Substanz gaben 0,0573 g AgCl, entsprechend 0,0431 Ag.

Berechnet:		Gefunden:
C	37,36	—
H	3,89	—
B	4,28	—
Ag	42,02	41,80
O	12,45	—
	100,00	

o-Xylyl-Boroxyd.

C_8H_9BO.

Während die p-Xylyl-Borsäure zum Zweck der Oxyd-Bildung annähernd drei Wochen im Exsiccator über Schwefelsäure aufbewahrt werden musste, war obige Säure

schon nach Verlauf von 48 Stunden verwittert und unter Wasserabspaltung in das Oxyd übergegangen; eine gewogene Menge zeigte folgende Gewichtsdifferenz.

Bestimmung des Gewichtsverlustes.

0,5814 g ergaben nach dem Stehen im Exsiccator
0,5089 g

0,0725 g betrug also die Gewichtsabnahme.

Berechnet:	Gefunden:
0,0698 g Abnahme.	0,0725 g.

Elementar-Analyse.

I. 0,2846 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0,7561 g CO_2 und 0,1801 g H_2O, entsprechend 0,2062 C und 0,0200 H.

II. 0,2630 g Substanz ergaben 0,7002 g CO_2 und 0,1634 g H_2O, entsprechend 0,1910 C und 0,0182 H.

Berechnet:	Gefunden:	
B 8,33	—	—
C 72,73	72,45	72,61
H 6,82	7,03	6,90
O 12,12	—	—
100,00		

Das Oxyd schmilzt bei 226°; es ist wie die Säure in Aether, Benzol, heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser fast unlöslich. Wird die wässrige Lösung einige Zeit gekocht, so geht das Oxyd wieder in die Säure über.

Einwirkung von Nitrosylchlorid auf o-Xylyl-Borchlorid.

Nach Geuther entsteht eine Verbindung von Borchlorid und Nitrosylchlorid durch Einwirkung von Untersalpetersäure auf Chlorbor. Die Verbindung, welcher die Formel BCl_3, NOCl zukommt ist schwefelgelb, krystallisirt in rhombischen Octaedern oder Prismen und zersetzt sich mit Wasser unter Zischen in Borsäure, Chlor und Salpetersäure. Der Schmelzpunkt liegt bei 23°—24°.

Ich versuchte nun, ob ich eine ähnliche Verbindung nicht durch Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Xylyl-Borchlorid erhalten könnte.

Beim Einleiten von Nitrosylchlorid in die Borverbindung färbt sich die Flüssigkeit rasch braun und violett, und es entsteht in kurzer Zeit eine zähe dunkelbraune Masse, die sich in Alkohol leicht mit ebensolcher Farbe löst und sich an der Luft bald zersetzt. Da mir nur noch sehr wenig Xylyl-Borchlorid zur Verfügung gestanden hatte, konnte ich es leider nicht unternehmen, die gebildete Verbindung zu isoliren. Es schien jedoch die gesuchte Verbindung nicht vorzuliegen, da sich die Flüssigkeit ohne Abscheidung eines gelben Körpers direct braun gefärbt hatte.

Da mir noch ein klein wenig Borchlorid zur Verfügung stand, so versuchte ich mit dieser kleinen Probe, ob nicht durch Einleiten von Nitrosylchlorid in genannte Verbindung direct der Körper sich bilden könnte, wie sich ja auch Nitrosylchlorid mit einer ganzen Reihe von Chloriden, wie Chloraluminium, Titanchlorid, Antimonchlorid, Zinnchlorid, Eisenchlorid zu Doppelverbindungen vereinigt.

Bei Eintritt der Blasen von Nitrosylchlorid in das Borchlorid schied sich sofort ein gelber Niederschlag aus. Derselbe zersetzt sich ausserordentlich rasch an der Luft unter Bildung von Borsäure. Leider war es mir aus Mangel an Material nicht möglich, den Körper in genügender Menge und Reinheit darzustellen. Allem Anschein nach lag aber die gesuchte Verbindung $NOCl, BCl_3$ vor.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, für die mir in liebenswürdigster Weise erwiesene Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Rostock, im Juni 1894.